

6

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-319307

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl. C08F 2/50
C08G 59/40
C08L101/12
C09D 11/00
G03F 7/004
G03F 7/022
H05K 3/06

(21)Application number : 07-152757

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 29.05.1995

(72)Inventor : YOKOSHIMA MINORU
OKUBO TETSUO
SASAHARA KAZUNORI

(54) RESIN COMPOSITION, RESIST INK COMPOSITION AND ITS CURED MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition comprising an alkali-soluble resin, a naphthoquinone diazide-based compound as a sensitizer, a diluent and a curing component, excellent in developing properties by a dilute alkali aqueous solution, adhesiveness, heat resistance of solder, etc.

CONSTITUTION: This resin composition comprises (A) an alkali-soluble resin (e.g. a vinylphenol polymer, a novolak resin as a polycondensate of a phenol and an aldehyde), (B) a naphthoquinone diazide compound (e.g. 1,2-naphthoquinone diazide-4-sulfonate, 1,2-naphthoquinone diazide-5-sulfonate, etc.) as a sensitizer, (C) a diluent (e.g. an ethylene glycol monoalkyl ether, etc.) and (D) a curing component (e.g. an epoxy resin or an epoxy curing agent). The blending ratio of the components is preferably 40-95wt.% of the component A, 1-30wt.% of the component B, 10-70wt.% of the component C and 1-40wt.% of the component D.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-319307

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) IntCl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/50	MDN		C 0 8 F 2/50	MDN
C 0 8 G 59/40	NHX		C 0 8 G 59/40	NHX
C 0 8 L 101/12	KBC		C 0 8 L 101/12	KBC
C 0 9 D 11/00	PTV		C 0 9 D 11/00	PTV
G 0 3 F 7/004	5 0 1		G 0 3 F 7/004	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-152757

(22) 出願日 平成7年(1995)5月29日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野2291

(72) 発明者 大久保 哲男

山口県宇部市大字中野開作92

(72) 発明者 笹原 数則

山口県下関市長府印内町11-15-401

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、レジストインキ組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【目 的】 紫外線による露光部を現像することによるソルダーレジストパターンの形成において、希アルカリ水溶液での現像性に優れ、その硬化物は、無電解金メッキ耐性に優れ、密着性、半田耐熱性、耐薬品性等が良好であるレジストインキ組成物及びその硬化物を提供する。

【構 成】 アルカリ可溶性樹脂 (A)、感光剤としてナフトキノンジアジド系化合物 (B)、希釈剤 (C) 及び硬化物 (D) を含有することを特徴とするレジストインキ組成物及びその硬化物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】アルカリ可溶性樹脂 (A)、感光剤としてナフトキノンジアジド系化合物 (B)、希釈剤 (C) 及び硬化成分 (D) を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】アルカリ可溶性樹脂 (A)、感光剤としてナフトキノンジアジド系化合物 (B)、希釈剤 (C) 及び硬化成分 (D) を含有することを特徴とするレジストインキ組成物。

【請求項 3】請求項 1、2 記載の組成物の硬化物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プリント配線板製造の際のソルダーレジストや無電解メッキレジスト等に使用できる希アルカリ水溶液で現像が可能でその硬化物は、密着性、半田耐熱性、無電解金メッキ耐性等に優れたレジストインキ組成物及びその硬化物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、省資源、省エネルギー、作業性向上、生産性向上などの理由により各種分野において紫外線硬化型組成物が多用されてきている。プリント配線基板加工分野においても同様の理由によりソルダーレジストインキ、マーキングインキなど種々のインキが従来の熱硬化型組成物から紫外線硬化型組成物へと移行した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】プリント配線基板のレジストパターン形成法には、スクリーン印刷法が多く用いられてきたが、かかるスクリーン印刷法による場合には、多くの場合、印刷時のブリード、にじみ、或は、ダレといった現象が発生し、これがために最近のプリント配線板の高密度化、部品の表面実装化に対応しきれなくなっている。

【0004】こうした課題を解決するために、ドライフィルム型のフォトレジストや液状フォトソルダーレジストが開発されている。ドライフィルム型のフォトレジストの場合、熱圧着の際に気泡を生じ易く、耐熱性や密着性にも不安があり、また高価格であるなどの問題がある。一方、液状フォトソルダーレジストとしては、例えば特開昭 60-208337 号公報、特開昭 61-59447 号公報等には、ノボラック型エポキシ樹脂のアクリル酸との部分反応物を主体とするソルダーレジストインキ組成物が提案されている。しかしながら、これらのインキ組成物は、いずれも、現像時に 1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、トルエン、シクロヘキサノン等の有機溶剤を使用しなければならないため、作業環境や経済性の点で問題があった。又、これら有機溶剤による問題を解決するために希アルカリ水溶液で現像できるものが提案されている。例えば特公平 1-54390 公報にはノボラック型エポキシ樹脂とアクリ

ル酸の反応物と多塩基酸無水物の反応生成物を主体とするレジストインキ組成物が開示している。しかしながら、このレジストインキ組成物は、希アルカリ水溶液での現像を問題なく行なうために、ノボラック型エポキシ樹脂とアクリル酸の反応物と多塩基酸無水物の反応生成物の酸価を比較的に高くしなければならず、特性上、問題であることや溶剤の乾燥時間を短くしなければならないこと、基板にインキ組成物を塗布し溶剤を乾燥後、長く放置すると未露光部分が希アルカリ水溶液で現像した場合、全く現像できなくなったりするため工程上から問題となっている。又、その硬化物は、無電解金メッキ耐性などが不十分であり問題である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するための鋭意研究した結果、紫外線による露光部分の希アルカリ水溶液での現像性に優れ、溶剤の乾燥時間が長くとも現像が可能であり、その硬化皮膜の密着性、半田耐熱性、無電解金メッキ耐性等に優れたレジストインキに優れたポジ型レジストインキ組成物及びその硬化物を提供することに成功した。

【0006】即ち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂

(A)、感光剤としてナフトキノンジアジド系化合物 (B)、希釈剤 (C) 及び硬化成分 (D) を含有することを特徴とする樹脂組成物レジストインキ組成物及びその硬化物に関する。

【0007】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明におけるアルカリ可溶性樹脂 (A) とは、溶剤に可溶で、皮膜形成可能であれば特に限定するものではない。アルカリ可溶性樹脂 (A) としては、ビニルフェノール重合体、ビニルフェノールと他の共重合可能な 2 重結合を有した単量体 (例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル等の (メタ) アクリル酸エステル類、(メタ) アクリルアミド等の酸アミド類、アクリロニトリル、スチレン等を挙げることかできる。) との共重合体、フェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂又は各樹脂の部分水素添加物等が好適である。

【0008】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂 (A) の分子量は 1000~100000 が好ましい。

【0009】本発明における感光剤としてのナフトキノンジアジド系化合物 (B) を使用するものは、アルカリ現像液に対して、未露光部では溶解阻止、露光部では溶解促進効果を付与するためである。ナフトキノンジアジド系化合物 (B) の具体例としては、例えば、「1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルや 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等を挙げることができる。エステル成分としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4,

4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、フェノール、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラック樹脂、没食子酸エチル、没食子酸メチル、没食子酸フェニル等を挙げることができる。」

【0010】本発明における希釈剤(C)としては、例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテル又はそのアセテート類、ジエチレングリコールモノ又はジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル又はそのアセテート類、ジプロピレングリコールモノ又はジアルキルエーテル類、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、エチルメチルケトン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン、石油エーテル、石油ナフサ、ソルベントナフサ等の溶剤類あるいは、n-ブチルグリシジルエーテル、2-エトキシヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(3, 4-エポキシシクロヘキサン)カルボキシレート、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル等の脂環式エポキシ等の低粘度のエポキシ化合物類等を挙げることができる。

【0011】本発明にけおる組成物には、硬化成分

(D)を添加する。硬化成分(D)の具体例としては、例えばエポキシ樹脂(例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、トリフェノール型エポキシ樹脂等)、メラミン樹脂(例えば、メトキシ化メラミン、ブトキシ化メラミン等)、エポキシ硬化剤(例えば、潜在性熱酸発生剤、フェノール系化合物、アミン系化合物、トリアジン系化合物、イミダゾール系化合物及びメラミン等)を挙げることができる。

【0012】本発明の組成物は、(A)、(B)、

(C)及び(D)成分を加熱混合、溶解することにより調製することができる。

【0013】各成分の使用割合は、本発明の組成物中、

(A)成分は、40~95重量%が好ましく、特に好ましくは、50~90重量%である。(B)成分は1~30重量%が好ましく、特に好ましくは、3~25重量%である。(C)成分は、10~70重量%が好ましく、特に好ましくは20~50重量%である。(D)成分は、1~40重量%が好ましく、特に好ましくは3~30重量%である。

【0014】本発明の組成物は、更に、密着性、硬度な

どの特性を向上する目的で必要に応じて、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉等の公知慣用の無機充填剤が使用できる。その使用量は、本発明の組成物中の0~60重量%が好ましく、特に好ましくは5~40重量%である。

【0015】更に、必要に応じて、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、シリコン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤および/またはレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類を用いることができる。

【0016】本発明のレジストインキ組成物は、例えば次のようにして硬化し硬化物を得る。即ち、プリント配線板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により10~160 μ mの膜厚で本発明の組成物を塗布し塗膜を60~110℃で乾燥させた後、ポジフィルムを塗膜に直接に接触させ(又は、接触しない状態で塗膜の上に置く。)、次いで紫外線を照射し、露光部分を希アルカリ水溶液(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア等の無機アルカリ水溶液、エチレンジアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の有機アルカリ水溶液等。)で溶解除去(現像)した後、更に諸物性の向上のために、紫外線の照射および/または加熱(例えば、100~200℃で0.5~1.0時間)によって十分な硬化を行ない硬化皮膜を得る。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定するものではない。表に示す配合組成(数値は重量部である)に従ってレジストインキ組成物を配合し、3本ロールミルでそれぞれ別々に混練した調製した。これをスクリーン印刷法により、100メッシュのポリエステルスクリーンを用いて20~30 μ mの厚さになるように、パターン形成されている銅スルホールプリント配線基板に全面塗布し、塗膜を80℃の熱風乾燥器で1時間乾燥し、レジストパターンを有するポジフィルムを塗膜に密着させ紫外線露光装置((株)オーク製作所、型式HMW-680GW)を用いて、紫外線を照射した(露光量1000mJ/cm²)。次いで2.4%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、

露光部分を溶解除去した。得られたものについて、後述のとおり評価を行った。

【0018】次いで150℃の熱風乾燥器で40分加熱硬化を行ない、得られた硬化膜を有する試験片について、後述のとおり（密着性、半田耐熱性、無電解金メッキ耐性）の試験を行った。

（密着性）JIS D 0202の試験方法に従って硬化膜に基盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハンテープによるピーリングテスト後の剥れの状態を目視判定した。

【0019】

二重丸・・・100/100で全く剥れないもの
○・・・100/100でクロスカット部が少し剥れたもの

△・・・50/100～90/100

×・・・0/100～50/100

（半田耐熱性）JIS C 6481の試験方法に従って、260℃の半田浴への試験片の10秒浸漬を3回又は2回行ない、外観の変化を評価した。

【0020】（ポストフラックス耐性）10秒浸漬を3回行ない、外観の変化を評価した。

【0021】

○・・・外観変化なし

△・・・硬化膜の変色が認められるもの

×・・・硬化膜の浮き、剥れ、半田潜りあり

注) 使用したポストフラックス（ロジン系）：JIS C 6481に従ったフラックスを使用。

【0022】（レベラー用フラックス耐性）10秒浸漬を2回行ない、煮沸水に10分浸漬後、外観の変化を評価した。

【0023】

○・・・外観変化なし

△・・・硬化膜の変色が認められるもの

×・・・硬化膜の浮き、剥れ、半田潜りあり

注) 使用したレベラー用フラックス：（株）メック製、W-121

（無電解金メッキ耐性）パターン形成されている銅スルホールプリント配線基板を銅面を表面研摩法-1あるいは表面研摩法-2によって表面処理し、前記と同様にし、塗布→乾燥→露光→現像→加熱し試験片を得た。この試験片を用いて下記の工程のように無電解金メッキを行ない、その試験片について外観の変化及びセロテープを用いたピーリング試験を行ないレジストの剥離状態を判定した。

【0024】○・・・外観変化もなく、レジストの剥離も全くない。

【0025】△・・・外観の変化はないが、レジストにわずかに剥れがある。

【0026】×・・・レジストの浮きが見られ、メッキ潜りが認められ、ピーリング試験でレジストの剥れが

大きい。

注) 表面研摩法-1：石井表記（株）製、砥粒No. 270を使用してジェットスクラブ研摩とする。

表面研摩法-2：石井表記（株）製、No. 1200のロール状のバフ研摩とする。

【0027】無電解金メッキ工程

脱脂

・試験片を30℃の酸性脱脂液（（株）日本マクダーミッド製、Metex L-5Bの20%V_ol水溶液）

10 に3分間、浸漬。

【0028】水洗

・流水中に試験片を浸漬、3分間。

【0029】ソフトエック

・14.3wt、過硫酸アンモニウム水溶液に室温で試験片を3分間、浸漬。

【0030】水洗

・流水中に試験片を浸漬、3分間。

【0031】酸浸漬

・10%V_ol、硫酸水溶液に室温で試験片を1分間、浸漬。

【0032】水洗

・流水中に試験片を浸漬、30秒～1分間。

【0033】触媒付与

・試験片を30℃の触媒液（（株）メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10%V_ol、水溶液）に7分間、浸漬。

【0034】水洗

・流水中に試験片を浸漬、3分間。

【0035】無電解ニッケルメッキ

30 ・試験片を85℃、pH=4.6のニッケルメッキ液（（株）メルテックス製、メルプレートNi-865M、20%V_ol、水溶液）に20分間、浸漬。

【0036】酸浸漬

・10%V_ol、硫酸水溶液に室温で試験片を1分間、浸漬。

【0037】水洗

・流水中に試験片を浸漬、30秒～1分間。

【0038】無電解金メッキ

40 ・試験片を85℃、pH=6の金メッキ液（（株）メルテックス製、オウロレクトロレス UP 15%V_ol、シアン化金カリウム3%V_ol、水溶液）に10分間、浸漬。

【0039】水洗

・流水中に試験片を浸漬、3分間。

【0040】湯洗

・60℃の温水に試験片を浸漬、3分間

十分に水洗後、水を良くきり無電解金メッキした試験片を得る。

【0041】

【表1】

表 1

		実 施 例			
		1	2	3	4
(A) 成分					
マルカリンカーM (ビニルフェノール重合体)	* 1	70	80		50
マルカリンカCMM	* 2			80	30
(B) 成分					
2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル (トリエステル体)		24	24		
没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル (トリエステル体)				24	24
(C) 成分					
カルビトールアセテート		73	73	73	73
(D) 成分					
EOCN-104S (エポキシ樹脂) * 3		30	10	20	30
メラミン (エポキシ硬化剤)		5	4	4	5
エピコート1004 (エポキシ樹脂) * 4			10		
その他					
熔融シリカ		35	35	35	35
アエロジル380 * 5		2	2	2	2
ジアニン・ブルー (顔料)		2	2	2	2
密着性		◎	◎	◎	◎

表 1 の つづ き

半田耐熱性

ポストフラックス耐性	○	○	○	○
レベラー用フラックス耐性	△	○	○	○

無電解金メッキ耐性

ジェットスクラブ研磨	○	○	○	○
バフ研磨	○	○	○	○

【0042】注) * 1 マルカリンカーM: 丸善石油化学 (株) 製、ビニルフェノール重合体、重量平均分子量8000。

* 2 マルカリンカーM: 丸善石油化学 (株) 製、ビニルフェノールと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの共重合体、重量平均分子量8000。

* 3 EOCN-104S: 日本化薬 (株) 製、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂。

* 4 エピコート1004: 油化シエルエポキシ (株) 製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂。

* 5 アエロジル380: 日本アエロジル (株) 製、無水シリカ

【0043】表1の評価結果から、明らかなように本発

明のレジストインキ組成物及びその硬化物は、希アルカリ水溶液での現像性に優れその硬化物は、無電解金メッキ耐性に優れていることは明らかである。

【0044】

【発明の効果】本発明のレジストインキ組成物は、パターン形成したポジフィルムを通した選択的に紫外線により露光し、露光部分を現像することによるソルダーレジストパターンの形成において、希アルカリ水溶液での現像性に優れ、その硬化物は、無電解金メッキ耐性に優れ、密着性、半田耐熱性、耐薬品性等も十分に満足するものであり、特に液状ソルダーレジストインキ組成物に適している。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

G 0 3 F 7/022

H 0 5 K 3/06

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 3 F 7/022

H 0 5 K 3/06

技術表示箇所

H